

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ**

Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов

А.М.МАЗГАРОВ, А.И.НАБИЕВ

**ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СЫРОЙ НЕФТИ И
ГАЗОКОНДЕНСАТОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА И
МЕРКАПТАНОВ**

Учебно-методическое пособие

Казань – 2015

УДК 66.067.8.09
ББК 24.23

*Принято на заседании кафедры высоковязких нефтей и
природных битумов
Протокол №1 от 28.08.2015*

Рецензенты:

доктор технических наук,
профессор кафедры высоковязких нефтей и природных битумов КФУ

А.Ф. Кемалов;

кандидат химических наук,
доцент кафедры высоковязких нефтей и природных битумов КФУ

Р.А. Кемалов

Мазгаров А.М.

Технологии очистки сырой нефти и газоконденсатов от сероводорода и меркаптанов/ А.М. Мазгаров, А.И.Набиев. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 38 с.

Учебное пособие включает основные сведения о сероочистке сырой нефти и газоконденсатов от сероводорода и меркаптанов, а также подробно рассмотрены технологии демеркаптанизации углеводородного сырья (процесс ДМС) и технологии дезодорирующей очистки нефти и газоконденсатов с применением нейтрализаторов.

Предназначено в качестве учебно-методического пособия для студентов нефтяных и химико-технологических вузов, изучающих «Основы газохимии», а также для инженерно-технических и научных работников, занятых в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности.

© Мазгаров А.М.

Набиев А.И.

© Казанский университет, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СЕРООЧИСТКЕ СЫРОЙ НЕФТИ И ГАЗОКОНДЕНСАТОВ | 5 |
| 2. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА И ЛЕГКИХ МЕРКАПТАНОВ | 8 |
| 3. ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ НЕФТИ И ГАЗОКОНДЕНСАТОВ ДМС | 9 |
| 3.1 Процесс ДМС-1 | 10 |
| 3.2 Процесс ДМС-4 | 14 |
| 3.3 Процесс ДМС-1М | 17 |
| 3.4 Процесс ДМС-2 | 19 |
| 3.5 Процесс ДМС-3 | 20 |
| 3.6 Процесс ДМС-1МА | 22 |
| 4. ТЕХНОЛОГИЯ СЕРООЧИСТКИ НЕФТИ НЕЙТРАЛИЗАТОРАМИ | 25 |
| 4.1 Реагенты-нейтрализаторы для сероочистки нефти | 25 |
| 4.2 Технология процесса приготовления опытно-промышленных партий нейтрализатора НСМ | 30 |
| 4.3 Опытно-промышленные испытания нейтрализатора НСМ | 32 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 36 |

ВВЕДЕНИЕ

Очистка газов, нефтепродуктов от сернистых соединений всегда была одной из главных проблем нефтегазопереработки, подготовки нефти и газа к транспортировке. В последние десятилетия эта проблема приобрела еще большую актуальность в связи с ужесточением требований к качеству нефтепродуктов и переходом к высоким требованиям, предъявляемым к топливам по евростандартам Евро-4 и Евро-5. Согласно евростандарту EN 589 содержание общей серы в товарном пропане и товарном бутане не должно превышать 10 ppmw. Ужесточились требования и экологической безопасности нефтегазоперерабатывающих предприятий. С 1995 года действуют Российский и Казахстанский стандарты на сырую нефть, транспортируемую по трубопроводной системе, ограничивающие содержание сероводорода и меркаптанов. С 2002 года эти требования содержатся в ГОСТ Р 51858-2002.

Из сернистых соединений, содержащихся в углеводородном сырье, главную опасность представляют так называемые «активные» сернистые соединения, такие как сероводород, меркаптаны, сероокись углерода, которые снижают потребительские свойства конечных продуктов, придавая им неприятный запах, коррозионную активность, являются ядами для вторичных нефтехимических процессов. Традиционно сероочистка легкого углеводородного сырья сводится к очистке от сероводорода растворами аминов и от меркаптанов водно-щелочными растворами.

В данном пособии представлены общие сведения о сероочистке сырой нефти и газоконденсатов, основные реакции, а также технологии демеркаптаннизации нефти и газоконденсатов (процесс ДМС) и технологии сероочистки нефти нейтрализаторами.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СЕРООЧИСТКЕ СЫРОЙ НЕФТИ И ГАЗОКОНДЕНСАТОВ

Возрастание объемов добычи и переработки сернистых нефтей и газоконденсатов во всем мире, их большое разнообразие как по составу сероорганических соединений, так и по углеводородному составу, а также современные жесткие требования к безопасной транспортировке и хранению нефтяного сырья и к экологическим характеристикам нефтепродуктов заставляют разрабатывать и внедрять новые, современные технологии, направленные на снижение содержания токсичных и коррозионно-активных сернистых соединений нефти – сероводорода и меркаптанов.

Существенное влияние на это оказала разработка месторождений Прикаспийской низменности, где объемы добычи сероводород- и меркаптансодержащих нефтей и газоконденсатов составляют десятки миллионов тонн в год (в российском регионе Прикаспия это Астраханское и Оренбургское месторождения, в Казахстане – Жанажольское, Тенгизское, Карачаганакское и др.). Проблема удаления меркаптанов актуальна и для супергигантского Прикаспийского месторождения Кашаган – перспективного и находящегося в стадии активного освоения.

Сероводород и меркаптаны C_1 – C_4 являются легколетучими, обладают резким неприятным запахом (см. табл. 1) и для экологически безопасной транспортировки и хранения нефти должны быть возможно более полно удалены из нее. Нормы по содержанию сероводорода и метил-, этилмеркаптанов в нефтях для поставки транспортным организациям, предприятиям Российской Федерации и для экспорта регламентированы в ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» и ограничивают массовую долю сероводорода в пределах 20–100 ppm и суммы метил-, этилмеркаптанов в пределах 40–100 ppm в зависимости от вида нефти.

Предельно-допустимая концентрация (ПДК) меркаптанов C₁-C₄

| № | Меркаптаны | T кип., °C | ПДК р.з.,* мг/м ³ | ПДК м.р.,** мг/м ³ | Порог восприятия запаха, мг/м ³ |
|----|---------------------|---------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 1. | Сероводород | – 61 | 10 | $8 \cdot 10^{-3}$ | $1,2 \cdot 10^{-2}$ |
| 2. | Метилмеркаптан | + 6 | 0,8 | $9 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| 3. | Этилмеркаптан | + 36 | 1,0 | $3 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| 4. | Изо-пропилмеркаптан | + 60 | 1,5 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| 5. | Н-бутилмеркаптан | + 98 | 1,5 | $5 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ |
| 6. | Изо-бутилмеркаптан | + 88 | 1,5 | $5 \cdot 10^{-5}$ | |
| 7. | Трет-бутилмеркаптан | + 64 | 1,5 | $5 \cdot 10^{-5}$ | |

* ПДК р.з. – предельно-допустимая концентрация в рабочей зоне;

** ПДК м.р. – ПДК максимально-разовая в воздухе населенных мест.

В литературе практически отсутствуют сведения об исследованиях или о практическом применении процессов демеркаптанизации непосредственно нефтей и газоконденсатов. Причиной тому является главным образом то, что месторождения нефтяного сырья с уникально высоким содержанием меркаптанов (Тенгизская нефть, Карачаганакский конденсат) были открыты сравнительно недавно. Другой причиной малочисленности научно-исследовательских работ по обессериванию сырой нефти (конденсата) является, вероятно, экономическая нецелесообразность снижения содержания общей серы в нефти по причине высокого уровня удельных затрат на тонну очищенного сырья.

Особенностью меркаптансодержащего нефтяного сырья является наличие в нем практически всего гомологического ряда меркаптанов, от самых токсичных метил- и этилмеркаптанов до высокомолекулярных с разветвленным строением. Поскольку для условий транспортировки и хранения сернистых нефтей достаточно удаления из них только сероводорода и суммы метил-, этилмеркаптанов [1], эта задача может быть успешно решена путем *селективного извлечения их щелочным раствором или селективным окислением меркаптанов молекулярным кислородом.*

Однако этот подход с использованием технологических основ, заложенных в процессах демеркаптанизации светлых нефтепродуктов (глава 5), может

быть реализован только в отношении легких нефтей и газоконденсатов с учетом особенностей их состава.

Очевидно, что эти приемы не пригодны для очистки тяжелых нефтей, таких как карбоновые нефти Татарстана, склонных к образованию трудноразделяемых эмульсий с воднощелочными растворами. Для целей дезодорирующей очистки таких нефтей могут найти применение *нейтрализаторы (скавенджеры)*, добавляемые в сырье в небольших количествах и реагирующие селективно с меркаптанами и сероводородом. Введение в сырье малотоксичных химически активных реагентов, взаимодействующих с меркаптанами с образованием инертных нетоксичных соединений, могут решить проблему демеркаптанизации не только тяжелых нефтей, но и легких нефтей и газоконденсатов в условиях удаленных промыслов, где затруднено строительство и эксплуатация сложных установок. Более подробно применение нейтрализаторов для очистки нефтей от сероводорода и меркаптанов рассмотрено в разделе 4.

В работе [2] исследователями предложен способ очистки нефтей от сернистых соединений методом *экстракции растворителями*. В качестве растворителей используют диметилсульфоксид, ацетонитрил, диметилформамид, диметилацетамид. Однако высокая растворимость экстрагента в нефти наряду с ограниченной селективностью указанных растворителей являются сдерживающими факторами для практического применения подобных разработок.

Окислительное обессеривание является одним из наиболее перспективных процессов, направленное на снижение содержания общей серы. Доказательством тому служит повышенное внимание к этим процессам со стороны исследователей всего мира и новейшие достижения в этой области. Так компания «Uni Pure» (США) разработала процессы серии ASR в основе которых лежит удаление сероорганики из нефти и нефтяных фракций окислительным способом. Компания «Lyondell Chemical Co.» продемонстрировала способ окислительного обессеривания (процесс ODS) нефтяных дистиллятов с помощью гидропероксидного окислителя. В основе технологии лежит изменение полярности соединений серы с последующим их извлечением традиционными способами

(экстракцией или адсорбцией). Исследования в этой области проводятся в различных нефтяных институтах Японии и России, а также в других странах [3].

2. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА И ЛЕГКИХ МЕРКАПТАНОВ

Количественное содержание сероводорода и метил-, этилмеркаптанов в нефти зависит от качества её подготовки. В табл. 2 приведены данные по содержанию сероводорода и легких меркаптанов в различных стабилизированных нефтях и газоконденсатах. Анализы выполнялись хроматографическим методом по разработанному в ОАО «ВНИИУС» ГОСТ Р 50802-95 «НЕФТЬ. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов».

В зависимости от содержания сероводорода и легких меркаптанов нефти и газоконденсаты условно можно разделить на следующие группы:

1 группа – нефти и газоконденсаты, хорошо подготовленные на заводах, содержащие небольшие количества сероводорода и значительные количества легких меркаптанов, такие как нефти Тенгиза, Жаножола, Астраханский и Карачаганакский конденсаты. Для этого сырья требуется очистка от меркаптанов.

2 группа – нефти, подготовленные в промысловых условиях, содержащие значительные количества сероводорода и легких меркаптанов, такие как нефти Западного Казахстана. Эти нефти необходимо подвергать очистке как от сероводорода, так и от меркаптанов.

3 группа – нефти, подготовленные в промысловых условиях, содержащие большое количество сероводорода и незначительное количество легких меркаптанов, такие как нефти Татарстана. Для этих нефтей требуется очистка только от сероводорода.

4 группа – нефти, соответствующие нормам ГОСТ Р 51858-2002 по содержанию сероводорода и легких меркаптанов, такие как Западно-Сибирские нефти. Для этого сырья сероочистка не требуется.

Принадлежность нефтей и газоконденсатов к той или иной группе определяет выбор способа их сероочистки.

Таблица 2

Содержание сероводорода и легких меркаптанов в стабилизированных нефтях и газоконденсатах

| Группа | Наименование нефти, конденсата | Содержание сероводорода, ppmw | Содержание суммы метил-, этилмеркаптанов, ppmw |
|--------|------------------------------------|-------------------------------|--|
| 1 | Тенгизская нефть | < 10 | 600 |
| | Жаназольская нефть | 50 | 650 |
| | Астраханский конденсат | 50 | 1300 |
| | Карачаганакский конденсат | 50 | 800 |
| 2 | Казахстанские нефти месторождений: | | |
| | Алибекмола | 100 | 300 |
| | Алибек Южный | 100 | 300 |
| | Восточный Мортук | 180 | 150 |
| | Усинская нефть | 200 | 90 |
| 3 | Татарстанские нефти: | | |
| | Нурлатская нефть | 500 | < 20 |
| | Азнакаевская нефть | 300 | < 20 |
| | Кичуйская нефть | 580 | 40 |
| | Онбийская нефть | 350 | 40 |
| 4 | Западно-Сибирские нефти | отс. | < 40 |
| | Якутская нефть | отс. | < 20 |

3. ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ НЕФТИ И ГАЗОКОНДЕНСАТОВ ДМС

Наиболее эффективной и промышленно освоенной технологией удаления сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов из сырой нефти и газоконденсатов признаны процессы жидкофазной окислительной демеркаптанзации сырья серии ДМС, разработанные в ОАО «ВНИИУС». Суть технологии ДМС заключается в прямом окислении содержащихся в нефти низкомолекулярных меркаптанов кислородом воздуха в щелочной среде в присутствии разработанного во «ВНИИУС» катализатора сероочистки ИВКАЗ.

Опыт внедрения технологии ДМС в промышленность показал её гибкость и подверженность модификации для решения проблем очистки нефтей и газоконденсатов с разными физико-химическими характеристиками в зависимости от количества добываемого сырья, качества его подготовки, экономических и технологических требований заказчика и т.п., что делает данную технологию удобной и привлекательной для использования.

3.1 Процесс ДМС-1

Впервые технология ДМС была испытана в 1993 году на опытно-промышленной установке на Тенгизском газоперерабатывающем заводе Казахстанско-Американской нефтяной компании «Тенгизшевройл» для очистки Тенгизской нефти. Тенгизская нефть является особо легкой ($d^{20} < 830 \text{ кг/м}^3$), малосернистой ($S < 0,6 \text{ \% мас.}$) нефтью, содержащей наибольшее количество наиболее токсичных метил- и этилмеркаптанов.

Уже в 1994–1995 г.г. на этом же заводе для дезодорирующей очистки Тенгизской нефти от метил- и этилмеркаптанов была спроектирована и построена первая в мировой практике промышленная установка демеркаптанизации сырой нефти (процесс ДМС-1) [4–6], принципиальная технологическая схема которой представлена на рис. 1.

Проектирование и строительство установки было выполнено фирмой Brown and Root (США) по технологическому регламенту, разработанному в «ВНИИУС». В октябре 1994 года две установки в блочном исполнении были доставлены на Тенгизский газоперерабатывающий завод. В марте 1995 года одна из установок производительностью 4 млн. т/год была введена в эксплуатацию. В августе 1996 года введена в эксплуатацию вторая установка с такой же производительностью.

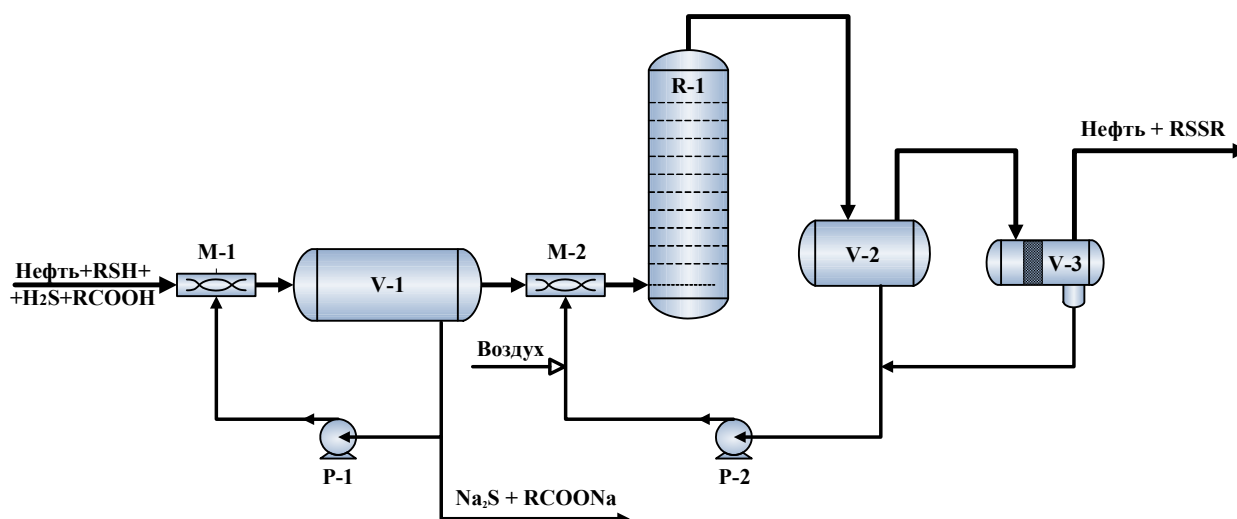


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-1:

M-1, M-2 – смесители; V-1 – аппарат предварительного защелачивания; R-1 – реактор; V-2 – гравитационный отстойник; V-3 – сепаратор-коалесцер; P-1, P-2 – насосы

Согласно схеме стабилизированная нефть с температурой 50–60°C смешивается в смесителе M-1 с 1 %-ным водным раствором едкого натра и подается в аппарат предварительного защелачивания V-1 для селективного извлечения сероводорода и нафтенных кислот по реакциям:



Очищенная от сероводорода и нафтенных кислот нефть поступает в куб реактора R-1, предварительно смешиваясь в смесителе M-2 с каталитическим комплексом (КТК) в соотношении нефть: КТК= 20 : 1 и воздухом, подаваемым в смеситель компрессором. Каталитический комплекс представляет собой 5–10 %-ный водный раствор едкого натра с 0,005 % мас. катализатора ИВКАЗ. В реакторе при температуре 50–60°C происходит окисление меркаптанов до дисульфидов по реакции:



Количество подаваемого воздуха определяется стехиометрией уравнения (3). Для обеспечения полного растворения воздуха в жидкой фазе давление в реакторе поддерживается на уровне 1,2 МПа. Реактор представляет собой ко-

лонну, снабженную ситчатыми провальными тарелками. Интенсивное перемешивание нефти и КТК осуществляется в межтарельчатом пространстве колонны за счет высокой скорости истечения через отверстия тарелок.

С верха колонны реакционная смесь поступает в гравитационный отстойник V-2, где происходит отстой нефти от КТК. С низа V-2 катализаторный комплекс вновь подается насосом Р-2 в реактор R-1 через смеситель М-2.

Демеркаптанизированная нефть с верха V-2 поступает в сепаратор V-3 для отделения от нефти унесенного в виде капель КТК. Для улучшения условий отделения сепаратор снабжен коалесцирующей насадкой из тонкой металлической сетки. Из V-3 нефть направляется в товарные резервуары.

Щелочной раствор из емкости предварительного защелачивания V-1 по мере насыщения сероводородом и отработки щелочи периодически выводится и направляется на установку утилизации или обезвреживания. Взамен отработанной щелочи в емкость V-1 подается или свежий щелочной раствор, или отработанный катализаторный комплекс из системы от насоса Р-2. Операции замены отработанной щелочи свежей проводятся с таким расчетом, чтобы в V-1 была концентрация едкого натра не более 1 % мас. для обеспечения селективности реакций (1) и (2).

На установке ДМС-1 метил- и этилмеркаптаны удаляются практически полностью, пропилмеркаптаны удаляются на 70 %, бутилмеркаптаны на 20 % (табл. 3).

С начала эксплуатации процесса ДМС-1 исчез запах меркаптанов вблизи товарных резервуаров Тенгизского ГПЗ, в насосной станции в Атырау, откуда нефть транспортируется по трубопроводу в Самару. Пробные отгрузки Тенгизской нефти в Атырау в железнодорожные цистерны, сопровождаемые тщательным контролем со стороны местных санитарных служб, констатировали полное отсутствие меркаптанов в воздухе окружающей среды вблизи места отгрузки.

Состав сероорганических соединений до и после установки ДМС-1

| № п/п | Компонент | Содержание компонента, ppmw: | |
|----------|-----------------------------|------------------------------|---------------|
| | | до очистки | после очистки |
| 1 | Сероводород | 1,63 | 0 |
| 2 | Метилмеркаптан | 157,0 | 0,26 |
| 3 | Этилмеркаптан | 174,32 | 1,39 |
| 4 | Изопропилмеркаптан | 82,72 | 23,28 |
| 5 | Пропилмеркаптан | 46,46 | 14,26 |
| 6 | Третбутилмеркаптан | 15,82 | 15,44 |
| 7 | Вторбутилмеркаптан | 39,4 | 31,40 |
| 8 | Диметилсульфид | 1,86 | 1,80 |
| 9 | Метилэтилсульфид | 1,27 | 1,27 |
| 10 | Диметилдисульфид | 21,47 | 83,06 |
| 11 | Метилэтилдисульфид | 17,38 | 122,08 |
| 12 | Диэтилдисульфид | 2,96 | 96,5 |
| 13 | Нафтеновые кислоты, мгКОН/г | 0,04 | 0 |

Анализ работы установки в целом, отдельных ее узлов и стадий, позволил разработать более совершенные модификации процесса. В частности, удалось исключить из схемы узел предварительной щелочной очистки нефти от сероводорода и нафтенных кислот. Количество сероводорода в нефти оказалось значительно меньше проектной величины, равной 20 ppm. Такое количество сероводорода практически не влияет на расход катализатора. В реакторе сероводород количественно окисляется кислородом воздуха до сульфата и тиосульфата натрия. Следовательно, сточные воды ДМС не содержат токсичного сульфида натрия.

Способ очистки нефтей и газоконденсатов от низкомолекулярных меркаптанов защищен патентом РФ № 2087521.

К 2006 году на Тенгизском ГПЗ успешно эксплуатировались две установки демеркаптанации нефти, которые после реконструкции по увеличению мощности суммарно перерабатывали уже 13 млн. тонн нефти в год (вместо 8 млн. тонн по проекту) без замены основного технологического оборудования. Содержание метил- и этилмеркаптанов после очистки не превышало в сумме 5

ppm w, что полностью удовлетворяло требования экологически безопасного хранения и транспортирования. При этом фактический расход катализатора составлял менее 0,05 грамм на тонну очищаемого сырья, а едкого натра в перерасчете на сухой – менее 40 грамм на тонну, что ниже аналогичных показателей установок демеркаптанизации легкого углеводородного сырья.

3.2 Процесс ДМС-4

В связи с вводом в эксплуатацию трубопроводной системы Каспийского Трубопроводного Консорциума (КТК) перед компанией «Тенгизшевройл» была поставлена задача безрезервуарной сдачи в магистральный нефтепровод стабильной демеркаптанизированной нефти.

Дело в том, что прямой контакт воздуха с нефтью в процессе ДМС-1 вызывает необходимость последующей его сепарации с целью снижения давления насыщенных паров в условиях трубопроводного транспортирования. Глубокая сепарация приводит к увеличению потерь легких компонентов нефти, сжигаемых вместе с отработанным воздухом на факеле. Таким образом, при переходе на безрезервуарную систему трубопроводного транспортирования очищенной Тенгизской нефти возникли проблемы снижения давления паров, предотвращения сжигания на факеле смеси углеводородов с отработанным технологическим воздухом при одновременном ужесточении требований по очистке нефти от метил-, этилмеркаптанов до уровня не более 5 ppmw и повышения суммарной производительности установок до 45000 тонн в сутки (15 млн. тонн в год). В связи с этим была поставлена задача изменить схему очистки таким образом, чтобы исключить смешение воздуха с нефтью.

Для решения этой задачи были проведены лабораторные и промышленные исследования, на основе которых разработан процесс ДМС-4, исключающий смешение нефти с воздухом, очистка сырья осуществляется за счет двухступенчатой экстракции регенерируемым щелочным раствором по схеме перекрестного тока. В 2006–2008 г.г. на Тенгизском ГПЗ проведена

реконструкция двух линий установки ДМС-1 с переходом на технологию ДМС-4, которая обеспечивает очистку нефти от C_1 – C_2 меркаптанов до их суммарного содержания не более 5 ppmw. Проектная производительность каждой технологической линии установки ДМС-4 составляет 22500 т/сутки [7].

Реконструкция установки ДМС-1 с переводом ее на технологию ДМС-4 потребовала строительства нового блока регенерации каустика, а первая и вторая ступени экстракции были спроектированы на базе существующих блоков предварительного защелачивания сырья и окисления меркаптанов.

Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-4 представлена на рис. 2.

На первой ступени очистки в смесителе М-1 и сепараторе V-1 при температуре 60–65°C происходит экстракция сероводорода и основного количества низкомолекулярных меркаптанов C_1 – C_2 , а также нафтеновых кислот циркулирующим щелочным раствором по реакциям (1), (2) соответственно, а на второй ступени экстракции в смесителе М-2 и сепараторе V-2 осуществляется доочистка нефти от C_1 – C_2 меркаптанов. Объемное соотношение нефть:щелочной раствор на обеих ступенях экстракции поддерживается на уровне 20:1, содержание активной щелочи в циркулирующем растворе – на уровне 4–5 % мас. Очищенная нефть, отделенная от щелочного раствора в сепараторе V-2, поступает в сепаратор-коалесцер V-3 для доотделения капельноунесенной щелочи, а затем направляется в аппараты воздушного охлаждения. Охлажденная до 40–45°C нефть с давлением насыщенных паров, соответствующих норме, поступает в резервуарный парк для кратковременного хранения (2–4 часа) и дальнейшей транспортировки по трубопроводной системе КТК. В ближайшее время будет осуществлен переход на полностью безрезервуарную сдачу очищенной от меркаптанов Тенгизской нефти непосредственно в систему трубопровода.

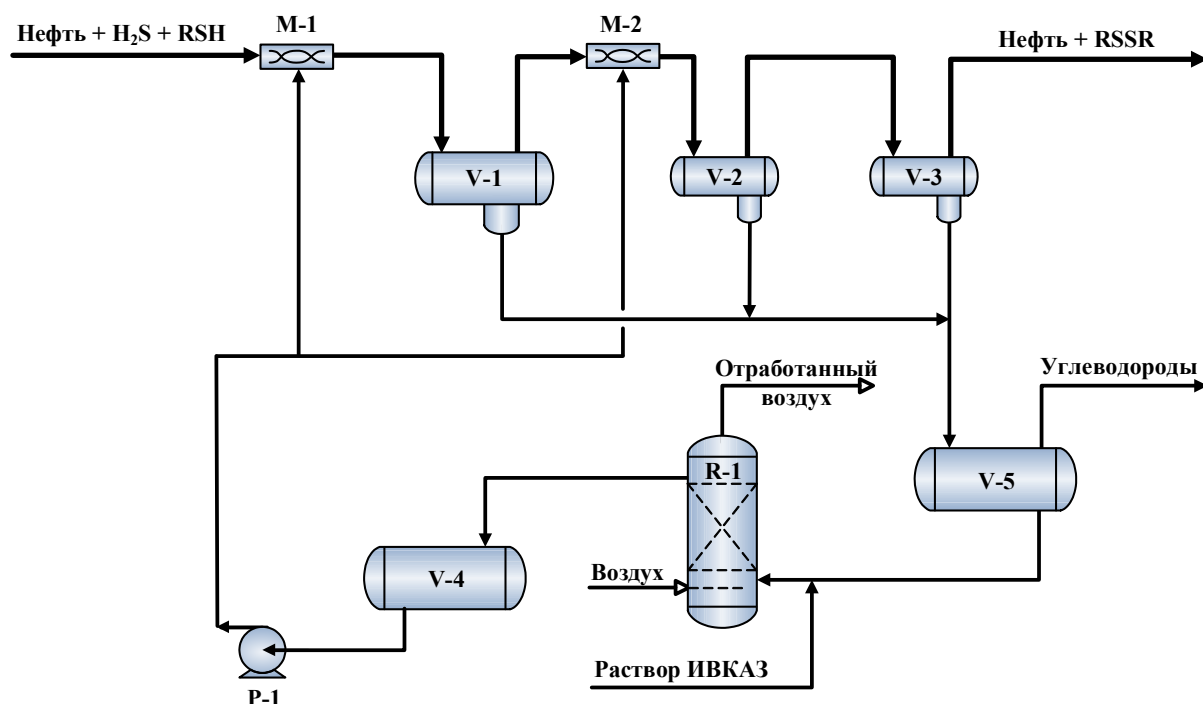
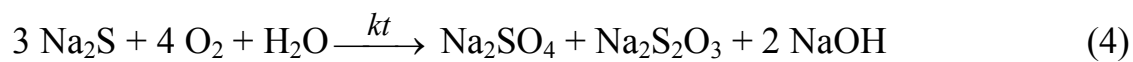


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-4:

М-1 – смеситель 1 ступени; V-1 – сепаратор 1 ступени; М-2 – смеситель 2 ступени;
 V-2 – сепаратор 2 ступени; V-3 – сепаратор-коалесцер; V-5 – сепаратор;
 R-1 – регенератор; V-4 – уравнильная емкость; P-1 – насос

Щелочной раствор, насыщенный сульфидом и меркаптидами натрия, с первой и второй ступеней экстракции направляется в систему регенерации щелочи через сепаратор V-5, в котором происходит отделение унесенной нефти. Регенерация щелочного раствора осуществляется в регенераторе R-1 при температуре 50–55°C и давлении 0,4–0,5 МПа путем каталитического окисления сульфида и меркаптидов натрия кислородом воздуха в присутствии постоянно дозируемого катализатора ИВКАЗ по реакциям:



Регенерированный щелочной раствор с продуктами реакций из R-1 направляется в уравнильную емкость V-4 и далее насосом P-1 подается вновь на ступени экстракции, где образовавшиеся в результате окисления меркаптидов диалкилдисульфиды растворяются в сырье.

Отработанный воздух из систем регенерации и циркуляции щелочи с обеих установок направляется в систему утилизации отработанного воздуха. Для очистки щелочного раствора с различных участков установки с целью полного удаления меркаптидов и диалкилдисульфидов и устранения запаха сернистых соединений при последующем использовании или утилизации щелочи в составе установки ДМС-4 предусмотрена система очистки рециркулируемой щелочи (ОРЩ). После системы ОРЩ щелочной раствор может храниться в существующих открытых резервуарах без экологического ущерба для окружающей среды.

Внедрение процесса экстракционной демеркаптанизации ДМС-4 позволило при сохранении высокой степени очистки от низкомолекулярных меркаптанов решить проблему потерь легких углеводородов нефти.

3.3 Процесс ДМС-1М

Для демеркаптанизации тяжелых нефтей и газоконденсатов, образующих при контакте со щелочными растворами стойкие эмульсии, был разработан модифицированный вариант процесса ДМС-1, получивший название ДМС-1М, принципиальная схема которого представлена на рис. 3.

При использовании процесса ДМС-1М очищаемая нефть, стехиометрическое количество воздуха для окисления сероводорода и меркаптанов C_1-C_2 и водно-щелочной раствор катализатора ИВКАЗ, подаваемый в количестве не более 5 л на тонну сырья, интенсивно смешиваются в трубчатом смесителе М-1 и затем в диафрагменном смесителе-реакторе R-1. При этом происходит селективное окисление меркаптанов C_1-C_2 до дисульфидов по реакции (3), а сероводорода до элементной серы и тиосульфата натрия. Элементная сера в свою очередь также окисляет меркаптаны до дисульфидов по реакции:



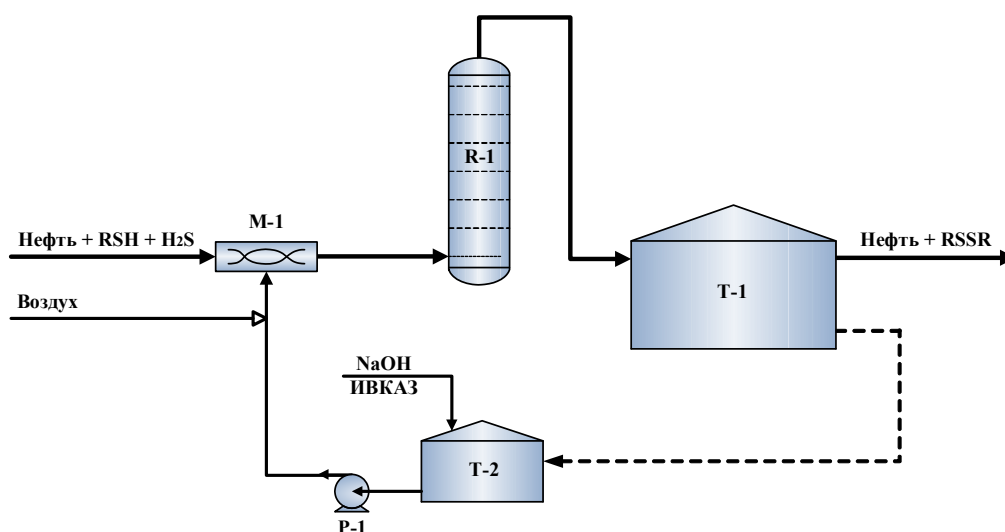


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-1М:

М-1 – трубчатый смеситель; R-1 – диафрагменный смеситель-реактор; Т-1 – резервуар товарной нефти; Т-2 – емкость раствора ИВКАЗ; Р-1 – насос

Образование эмульсии улучшает окисление меркаптанов и сероводорода. Из-за малого количества смешиваемого с нефтью щелочного раствора эмульсия его с тяжелыми нефтями не представляет опасности для транспортировки, хранения и переработки нефти.

Реакции далее продолжают в трубе и в резервуаре товарной нефти Т-1. Основная часть щелочного раствора отстаивается в Т-1 и повторно используется для приготовления каталитического комплекса в емкости Т-2. Раствор КТК из Т-2 дозировочным насосом Р-1 постоянно подается в смеситель М-1. Небольшая часть щелочи остается в нефти и служит ингибитором коррозии трубопровода и оборудования НПЗ.

Процесс ДМС-1М был испытан на промыслах СП «Татех» для очистки тяжелых нефтей, а также для демеркаптанзации Тенгизской нефти и показал возможность глубокой очистки нефтей от низкомолекулярных меркаптанов C_1 – C_2 и сероводорода при минимальном расходе щелочи и катализатора.

3.4 Процесс ДМС-2

Для селективной очистки легкой нефти от сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов C_1-C_2 без контакта нефти с воздухом в ОАО «ВНИИУС» разработан также процесс ДМС-2 (рис. 4). Суть этого процесса состоит в экстракции меркаптанов C_1-C_2 и сероводорода 10–20 %-ным водным раствором едкого натра с его последующей регенерацией путем каталитического окисления продуктов экстракции кислородом воздуха.

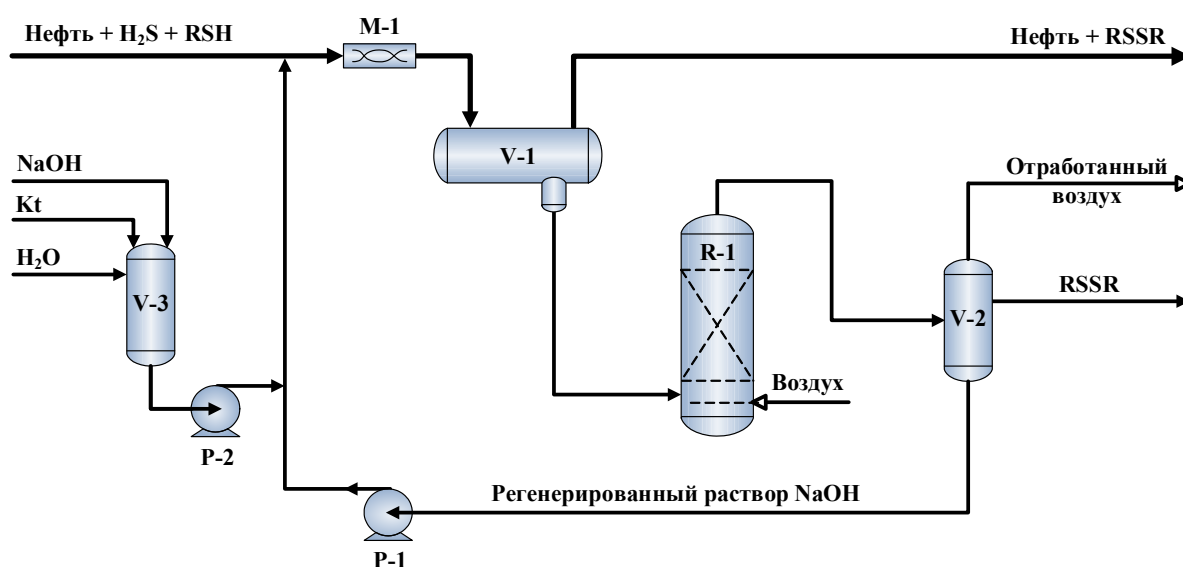


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-2:

М-1 – смеситель; V-1 – гравитационный сепаратор; R-1 – регенератор; V-2 – сепаратор воздуха; V-3 – емкость раствора КТК; P-1, P-2 – насосы

Экстракция меркаптанов и сероводорода происходит в смесителе М-1, куда одновременно подаются стабилизированное сырье и щелочной раствор. Далее смесь нефти и щелочного раствора поступает в гравитационный сепаратор V-1, где демеркаптанизированная нефть отделяется от щелочного раствора и с верха V-1 направляется в товарные резервуары.

Щелочной раствор с продуктами экстракции – сульфидом и меркаптидами натрия – из нижней части V-1 направляется в куб регенератора R-1, куда подается также технологический воздух от компрессора. В регенераторе при температуре 50–55°C и давлении 0,4–0,5 МПа в присутствии катализатора ИВ-

КАЗ происходит регенерация щелочного раствора путем окисления сульфида и меркаптидов натрия кислородом воздуха по реакциям (4) и (5).

С верха R-1 реакционная смесь поступает в сепаратор воздуха V-2, с верхней зоны которого отработанный воздух направляется в печь на прокалику, а из куба V-2 регенерированный щелочной раствор насосом Р-1 направляется в смеситель М-1. Дисульфиды, поступающие в М-1 со щелочным раствором, переходят в нефтяную фазу. При необходимости дисульфиды можно отделять от регенерированного щелочного раствора.

На месторождении Алибекмола (Республика Казахстан) в течение двух лет действовала временная установка демеркаптанизации нефти (УДН), работа которой была основана на технологии ДМС-2. Эксплуатация УДН показала эффективность предложенного процесса очистки. В 2004 году, в связи с увеличением объемов добычи нефти, временная УДН была заменена новой установкой, в основу работы которой заложен процесс ДМС-3.

3.5 Процесс ДМС-3

Процесс ДМС-3 (рис. 5) является сочетанием двух рассмотренных выше процессов ДМС-1 и ДМС-2. Именно процесс ДМС-3 позволяет осуществить глубокую очистку нефтяного сырья с высоким содержанием меркаптанов C_1-C_4 .

Процесс очистки проводится в две стадии. На *первой* стадии в смесителе М-1 и сепараторе V-1 осуществляется извлечение из сырья сероводорода и меркаптанов C_1-C_3 циркулирующим раствором КТК с последующей его регенерацией кислородом воздуха в присутствии катализатора в регенераторе R-2. На *второй* стадии в смесителе М-2 и реакторе демеркаптанизации R-1 более высокомолекулярные меркаптаны, содержащиеся в нефти, окисляются молекулярным кислородом до диалкилдисульфидов в присутствии катализатора ИВ-КАЗ, растворенного в щелочном растворе. После отделения в сепараторе V-2 от щелочного раствора демеркаптанизированная нефть с верха аппарата направляется

ется в товарный резервуар. Щелочной раствор с низа V-2 насосом P-2 направляется вновь в смеситель M-2.

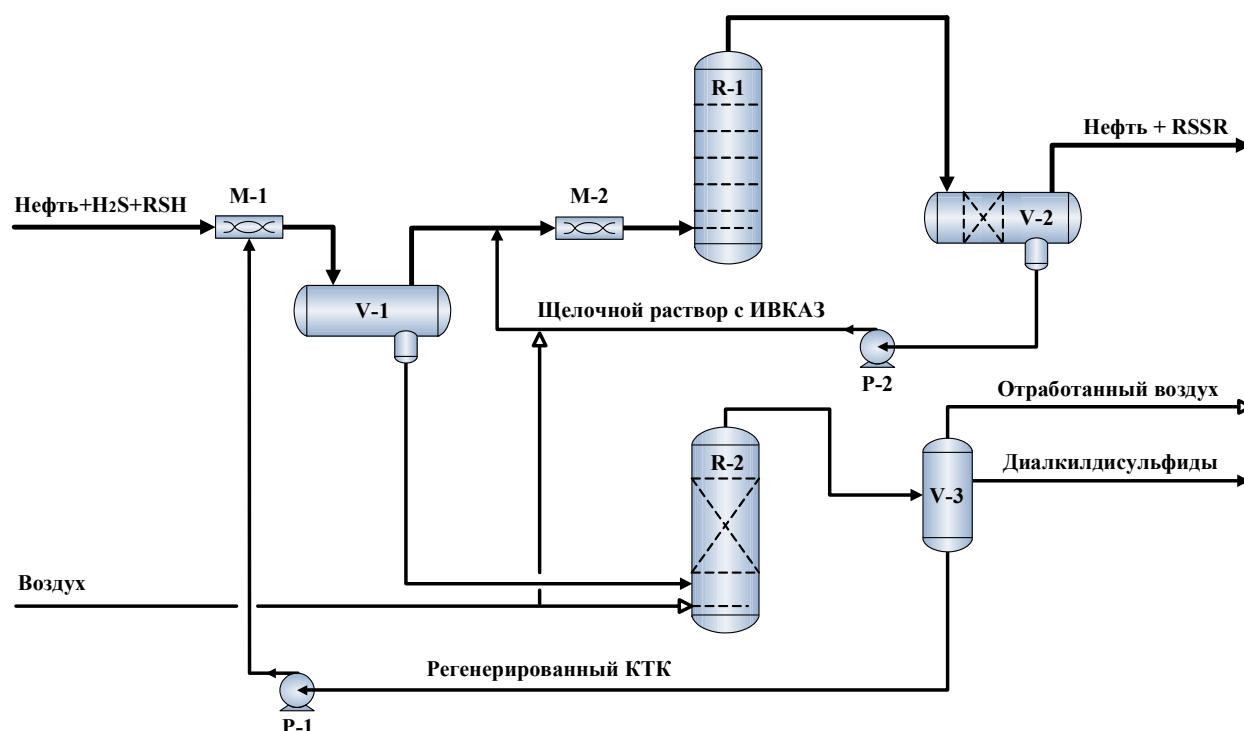


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-3:

М-1 – смеситель первой стадии; V-1 – сепаратор первой стадии; М-2 – смеситель второй стадии; V-2 – сепаратор второй стадии; R-1 – реактор; R-2 – регенератор; V-3 – сепаратор воздуха; P-1, P-2 – насосы

Процесс ДМС-3 был внедрен в 2000 году на Оренбургском ГПЗ для очистки Карачаганакского конденсата от сероводорода и меркаптанов. Производительность установки 2 млн. тонн в год. Установка обеспечивает очистку Карачаганакского конденсата до отсутствия сероводорода и метилмеркаптана. Этилмеркаптан после очистки обнаруживается в следовых количествах, а содержание меркаптанов C_1-C_3 в сумме не превышает 20 ppm. Содержание общей серы в конденсате после очистки снижается на величину извлеченных на первой стадии сероводорода и меркаптанов.

В 2002 году установка мощностью до 1 млн. т/год начала эксплуатироваться на Мажекяйском НПЗ для очистки от меркаптанов Астраханского газоконденсата. Данная установка предназначена для полного удаления из сырья

C₁–C₄ меркаптанов с целью предотвращения нежелательных явлений, связанных с отравлением катализаторов вторичных процессов нефтепереработки (риформинга, каткрекинга, гидроочистки).

В 2004 году на месторождении Алибекмола, принадлежащем ТОО «Казахойл Актобе», была построена установка, основанная на технологии ДМС-3, которая в настоящее время после нескольких реконструкций позволяет перерабатывать до 4 тысяч тонн нефти в сутки. Установка обеспечивает полную очистку нефти от сероводорода и метилмеркаптана, содержание этилмеркаптана составляет 2÷10 ppmw.

В 2008 году процесс ДМС-3 также внедрен на Чинаревском месторождении (ТОО «Жаикмунай», Республика Казахстан) для очистки нефти от меркаптанов, что позволило удалить из сырья не только меркаптаны C₁–C₂, но и снизить общее содержание меркаптановой серы до менее 5 ppmw.

В настоящее время для Иранской Национальной Нефтяной Компании проектируются установки ДМС-3, которые будут очищать стабильный газоконденсат месторождения Южный Парс.

3.6 Процесс ДМС-1МА

Для очистки тяжелой нефти от сероводорода, особенно в случае его высокого содержания, наиболее эффективным и экономичным является процесс ДМС-1МА [8–11], в котором в качестве катализаторного комплекса используют 0,01–0,05%-ные растворы аммониевых солей сульфоталоцианинов кобальта в 25 %-ном водном растворе аммиака (раствор КТК). В нефть вводят КТК в количестве 0,02–0,1 % и технологический воздух от компрессора. При использовании аммиачных растворов процесс окисления сероводорода молекулярным кислородом в основном происходит в нефтяной фазе с образованием элементарной серы с высокой скоростью по необратимой реакции:



В присутствии аммиака элементарная сера окисляет меркаптаны до дисульфидов по реакции:



В 2005 году с использованием технологии ДМС-1МА построена установка на УПВСН «Кутема» НГДУ «Нурлатнефть» ОАО «ТАТНЕФТЬ» мощностью 2 миллиона тонн в год. В течение последних лет установка эксплуатировалась в режиме, обеспечивающем очистку нефти от сероводорода до его остаточного содержания менее 100 ppmw, что соответствует нефти 2 вида по ГОСТ Р 81858-2002 и удовлетворяет текущим требованиям ОАО «ТАТНЕФТЬ». Дополнительные исследования, проведенные в ОАО «ВНИИУС» и ТатНИПИнефть [12, 13], явились основой для проведения модернизации установки с целью обеспечения качества нефти не только по содержанию сероводорода, но и по другим показателям, таким как содержание солей, воды, давления паров.

Принципиальная технологическая схема модернизированной установки представлена на рис. 6.

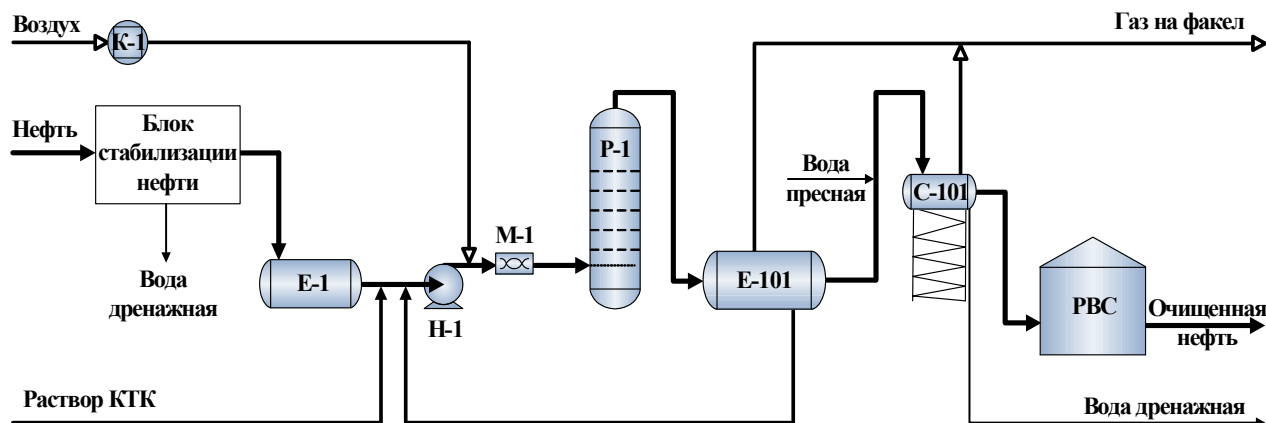


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема установки очистки нефти от сероводорода аммиачно-каталитическим окислительным способом ДМС-1МА:

Е-1 – буферная емкость; Н-1 – насос; К-1 – компрессор; М-1 – смеситель; Р-1 – реактор; Е-101 – сепаратор; С-101 – концевой сепаратор

Нефть, прошедшая подготовку (сепарацию, обессоливание, обезвоживание), поступает в буферную емкость Е-1, из которой насосом Н-1 подается на

очистку. На всасывающем насосе Н-1 дозируется расчетное количество водно-аммиачного раствора катализатора ИВКАЗ, после насоса Н-1 в поток нефти компрессором К-1 подается сжатый воздух. Далее смесь направляется в статический смеситель М-1 и затем в реактор колонного типа Р-1.

В реакторе происходит окисление сероводорода с образованием элементарной серы по реакции (7). Элементарная сера в растворенном виде остается в нефти. Легкие меркаптаны в присутствии аммиака окисляются до диалкилдисульфидов по реакции (8).

После реактора нефть поступает в сепаратор Е-101, где от нефти отделяется основная часть отработанного воздуха. Из куба Е-101 отстоявшийся раствор КТК рециркулирует на всас. насоса Н-1. Далее нефть поступает в конечной сепаратор С-101, где происходит сепарация оставшейся части отработанного воздуха. В поток нефти после сепаратора Е-101 подают расчетное количество пресной воды для отмывки от солей – продуктов реакции. Из сепаратора С-101 нефть поступает в товарную емкость (РВС).

В январе–феврале 2012 г. на установке подготовки высокосернистой нефти (УПВСН) «Кутема» были проведены опытно-промышленные испытания технологии ДМС-1МА, целью которых явилась демонстрация зарубежным заказчикам возможности глубокой очистки нефти от сероводорода (до менее 10 ppmw), согласно их требованию.

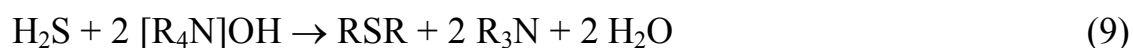
Опытно-промышленные испытания убедительно показали высокую эффективность аммиачно-каталитического процесса очистки нефти от сероводорода. В режиме близком к оптимальному достигается практически 100 %-ное извлечение сероводорода при исходной концентрации 550–580 ppmw, содержание меркаптанов C_1 – C_2 снижается с 30 до 1–2 ppmw. При этом удельный расход основного реагента – аммиачного раствора катализатора – составляет 0,3–0,5 дм³ на 1 тонну нефти. Кроме этого, технологический процесс ДМС-1МА гибок в управлении: изменяя скорость подачи КТК и концентрацию катализатора в нем, можно установить требуемую степень превращения сероводорода.

4. ТЕХНОЛОГИЯ СЕРООЧИСТКИ НЕФТИ НЕЙТРАЛИЗАТОРАМИ

4.1 Реагенты-нейтрализаторы для сероочистки нефти

Для быстрого решения проблемы дезодорирующей очистки нефтей и газоконденсатов с небольшим содержанием сероводорода и легких меркаптанов в условиях удаленных промыслов и малого объема целесообразно использовать реагенты-нейтрализаторы или поглотители (скавенджеры) [14–20]. Эти вещества представляют собой химически активные реагенты, образующие с сероводородом и (или) с меркаптанами инертные малотоксичные соединения. При этом ни сам реагент, ни продукты реакции не должны быть коррозионноактивными и ухудшать качество сырья. Реагенты-нейтрализаторы вводят в сырье в небольших количествах (1–3 кг/т). Главным препятствием широкого распространения применения поглотителей является их высокая стоимость. Поэтому актуальным является подбор высокоэффективных, малотоксичных, дешевых и стабильных при хранении реагентов.

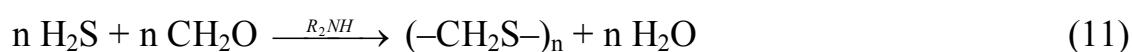
Из реагентов-нейтрализаторов наиболее известными, применяемыми в мировой практике, являются *четвертичные аммониевые основания*. Фирмой «Petro-lite Corp.» (США) в качестве демеркаптанизирующего агента и поглотителя сероводорода предложен реагент SX-2081, который представляет собой водно-метанольный раствор четвертичного аммониевого основания. При взаимодействии реагента SX-2081 с сероводородом и меркаптанами образуются термостабильные сульфиды:



Очистка нефти от меркаптанов реагентом SX-2081 подробно описана в работе [17]. Реакция SX-2081 с меркаптанами при температурах более 35°C заканчивается в течение часа, реагент является неселективным по отношению к тиолам с различной молекулярной массой. Более чем десятикратный расход реагента на 1 мас.ч. меркаптановой серы или 0,5 мас.ч. сероводородной серы и

его высокая стоимость (1 тыс. долларов США за тонну) делают невозможным широкое применение этого реагента по экономическим соображениям. SX-2081 не является универсальным реагентом, эффективность его действия зависит от качества сырья. Он реагирует с водой и нафтеновыми кислотами, что обуславливает его высокий удельный расход. Поэтому реагент не может быть рекомендован для очистки нефти с высокой концентрацией воды и кислот.

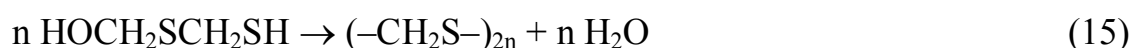
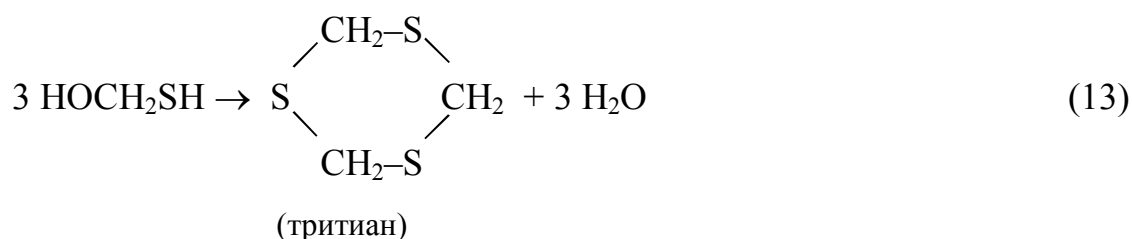
Для очистки нефти от сероводорода также используют *аминоформальдегидные смеси*. Основное направление реакции можно записать стехиометрическим уравнением:



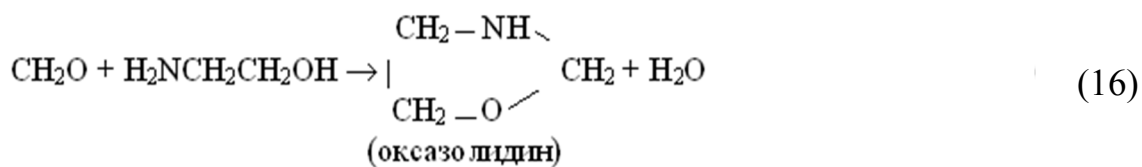
Реакция идет в основном в органической фазе. На первой стадии образуется меркаптометанол:



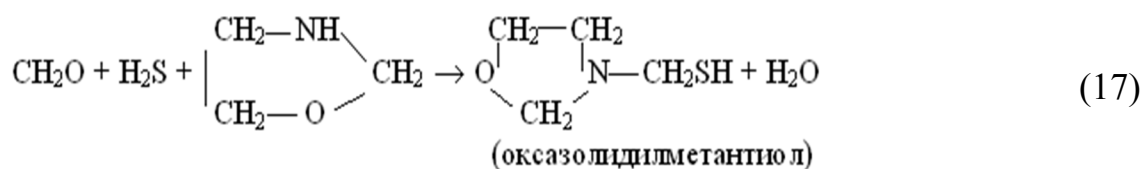
Содержание сероводорода в углеводородной фазе на этой стадии быстро снижается, а меркаптанов – повышается, затем происходит медленное снижение содержания меркаптанов: из меркаптометанола образуются циклический тритиан и другие полиметиленсульфиды $(-\text{CH}_2-\text{S}-)_n$ по реакциям:



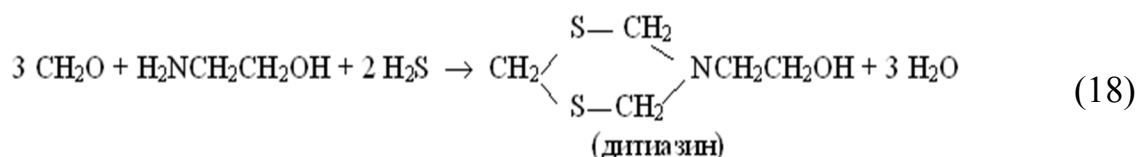
Среди аминов для практического использования наиболее доступным и достаточно активным является моноэтаноламин (МЭА). Формальдегид реагирует с моноэтаноламином с образованием оксазолидина, который образуется сразу же после смешения реагентов. Реакция протекает через стадию образования неустойчивого промежуточного соединения метанолэтаноламина.



Оксазолидин далее вступает в реакции с формальдегидом и сероводородом:



При мольном соотношении $\text{CH}_2\text{O}:\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} = 3:1$ образуется дитиазин:



В 1994–95 г.г. до пуска промышленной установки демеркаптанизации amino-формальдегидная смесь К-131 применялась фирмой «Тенгизшевройл» на Тенгизском месторождении нефти Республики Казахстан. При этом содержание меркаптанов $\text{C}_1\text{--C}_2$ снижалось с 150–180 до 50–60 ppmw. Происходило превращение легких меркаптанов $\text{C}_1\text{--C}_2$ в тяжелые меркаптаны. В присутствии воды остаточное содержание меркаптанов $\text{C}_1\text{--C}_2$ возрастало до 100 ppmw. В очищенной нефти сероводород отсутствовал. Точная рецептура смеси К-131 неизвестна. Судя по содержанию свободного формальдегида, для изготовления К-131 применяют концентрированный ~ 50 %-ный формалин с содержанием 20–25 % метанола.

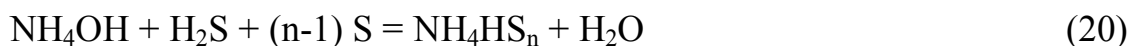
Для очистки Астраханского конденсата от сероводорода и меркаптанов испытаны спирто-щелочные, аминокформальдегидные и водно-спиртовые смеси, такие как реагент «Калан» (жидкость, содержащая моноэтаноламин), реагент НФА 6066 (2-диметиламино-этанол), смесь метанола с гидроксидом натрия

[21]. Наиболее эффективной оказалась смесь метанола с гидроксидом натрия: запах сероводорода исчезал моментально.

Компанией Еххон разработан процесс очистки нефти от сероводорода с использованием реагента SC-6408. Реагент SC-6408 содержит водно-щелочной раствор нитрита натрия и аммония, который нашел применение в газовой промышленности для окислительной очистки малосернистых природных газов от сероводорода (процесс Сульфа-Чек). Способ основан на реакции:



При избытке сероводорода образуются полисульфиды:



Реагент SC-6408 испытан на Лемизинском и Бияшовском месторождениях АНК «Башнефть» в 1994 году, а также на НГДУ «Елховнефть» ОАО «Татнефть» в 1995 году для очистки карбоновой нефти от сероводорода. Результаты промышленных испытаний показали, что данный нейтрализатор обладает низкой эффективностью при очистке высокосернистых нефтей, имеет высокую стоимость (3 доллара/кг) и не эффективен для очистки нефтей и газоконденсатов от меркаптанов.

Одним из перспективных путей решения проблем дезодорирующей очистки нефти является селективное окисление сероводорода и легких меркаптанов дешевыми окислителями. Однако предложения авторов работы [22] применять для этой цели *перекись водорода, органические перекиси, надкислоты и озон* не нашли практического применения из-за большого расхода и низкой эффективности их как окислителей меркаптанов.

Из сильных окислителей наиболее доступным и дешевым является *азотная кислота*. Авторами патента [23] предложено использовать смесь азотной кислоты и органических веществ (амины, амиды, эфиры и спирты). Нейтрализаторы на основе азотной кислоты обладают низкой селективностью, вследствие чего происходит частичное окисление углеводородов.

В качестве реагента-нейтрализатора сероводорода возможно использование смеси азотной кислоты с железом, взятым в количестве 0,1–1,0% от общей массы смеси, которую вводят в нефть в количестве 0,01–0,5%. Перед обработкой реагентом исходное сырье нагревают до 30–100°C с последующим выдерживанием в течение 10–180 минут [24].

Специалистами НИИ нефтепромышленной химии разработаны новые нейтрализаторы сероводорода и легких меркаптанов марки СНПХ [25], состав которых не расшифровывается. Испытания показали, что применение этих нейтрализаторов позволяет повысить качество товарной нефти и улучшить экологическую обстановку на промыслах.

Представляют практический интерес способы очистки обезвоженной нефти от сероводорода с использованием нефтерастворимых триалкилгексагидро-триазинов. Эти соединения получают при взаимодействии первичных алкиламинов C_7-C_{22} с альдегидами C_1-C_4 [26].

Сотрудниками БашНИПИнефть проведены лабораторные испытания различных нейтрализаторов сероводорода, применяемых в практике бурения скважин [27]. Исследуемые модификации ПГС-1÷ПГС-8 представляли собой жидкости от светлого до черного цвета, без запаха; нейтрализатор «Калан» – коричневая жидкость, содержащая моноэтаноламин и формальдегид с резким удушливым запахом; ЛПЭ-11 – четвертичная аммониевая соль в виде продукта кватернизации гексаметилентетрамина смесью аллил- и метилхлоридов (ГМТА). В результате проведенных испытаний сделан вывод, что добавки ПГС-8 в отличие от «Калана» совместимы с компонентами бурового раствора и не вызывают его коагуляции. Реагент ПГС-8 можно рекомендовать к промышленным испытаниям. Состав реагента ПГС-8 не расшифрован.

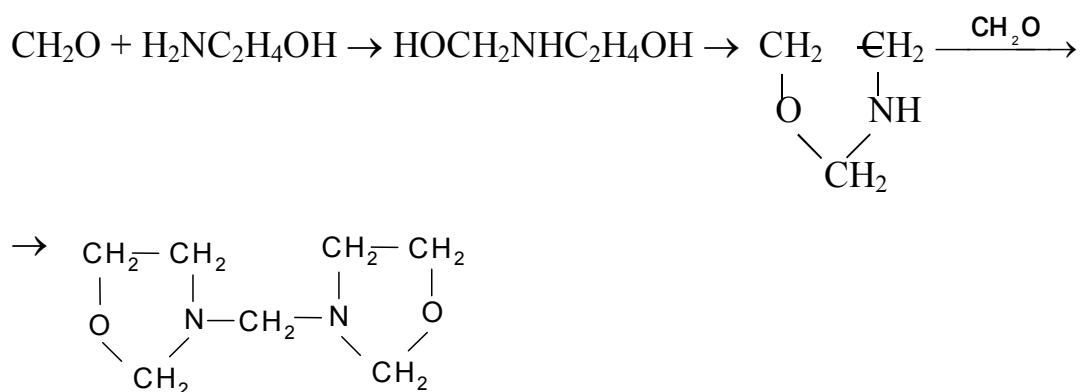
В работе [20] приведены результаты лабораторных испытаний различных реагентов для нейтрализации сероводорода в нефтях ОАО «Татнефть». Наиболее эффективным является реагент Десульфон-СНПХ-1200 [28].

Как видно из литературного обзора, наиболее эффективными и дешевыми реагентами для очистки нефти от сероводорода являются нейтрализаторы на

основе формалина. В ОАО «ВНИИУС» на основе проведенных исследований разработаны состав и технология приготовления нейтрализатора НСМ.

4.2 Технология процесса приготовления опытно-промышленных партий нейтрализатора НСМ

При смешении формалина с моноэтаноламином происходит экзотермическая реакция формальдегида с моноэтаноламином с образованием смеси метанолэтаноламинов, оксазолидина, диоксазолидилметана и других примесей. Состав НСМ зависит от соотношения формалина и моноэтаноламина.



При изготовлении опытных партий НСМ обнаружено, что при смешении компонентов в течение первых 2–3 мин температура смеси повышается на 30–40°C и в летнее время достигает 60–65°C. Если смесь не охлаждать, то наблюдается дальнейшее медленное повышение температуры из-за прохождения вторичных реакций образования высокомолекулярных продуктов. После достижения 72–75°C начинается неуправляемый подъем температуры с вскипанием всей массы. Поэтому необходимо иметь реактор с охлаждающей поверхностью или НСМ после реактора пропускать через холодильник. Безопасной следует считать температуру в реакторе до 45°C.

Принципиальная технологическая схема приготовления НСМ представлена на рис. 7.

В непрерывном способе формалин и моноэтаноламин из хранилищ Е-1 и Е-2 насосами-дозаторами НД-1 и НД-2 и щелочной катализатор шнеком-дозатором

ШД-1 непрерывно дозируют в реактор-смеситель R-1 с механическим перемешиванием и охлаждающим змеевиком. Реактор R-1 представляет собой емкость из безникелевой нержавеющей стали вместимостью 0,5–5,0 м³. Производительность реактора может колебаться в широких пределах: от 1 до 10 т/ч. Производительность насоса-дозатора формалина НД-1 составляет ~ 90 % от производительности установки по НСМ, а производительность насоса-дозатора моноэтаноламина НД-2 ~ 25 % от производительности установки по НСМ. Готовый НСМ самотеком или насосом Н-1 подают в хранилище НСМ Е-3, находящееся на открытой площадке под атмосферным давлением.

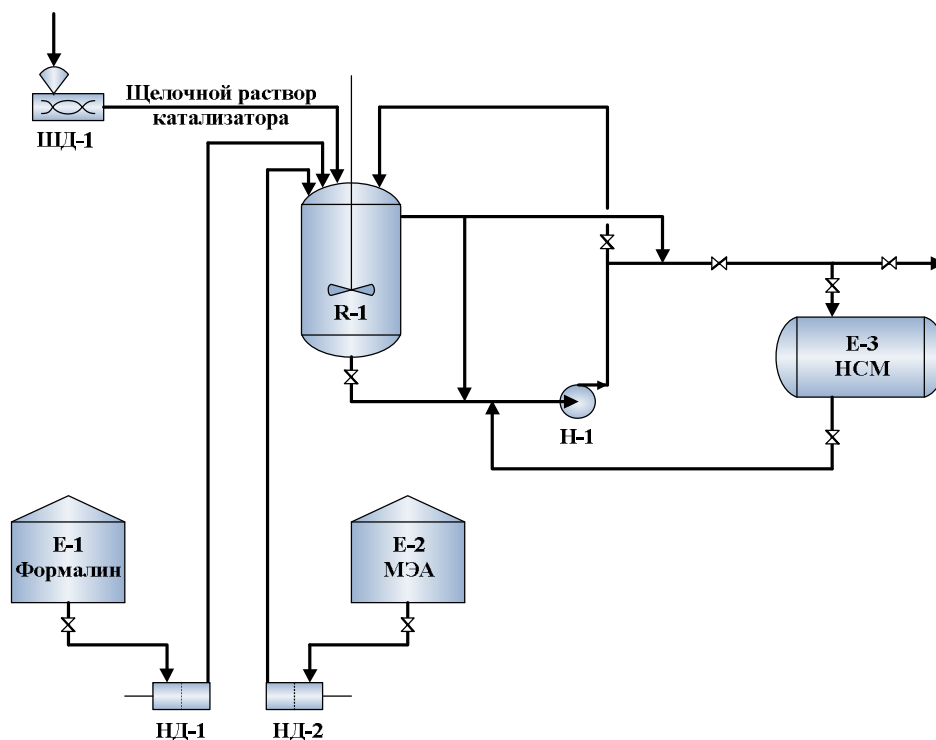


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема приготовления НСМ:

Е-1 – хранилище формалина; Е-2 – хранилище МЭА; Е-3 – хранилище НСМ; R-1 – реактор-смеситель; ШД-1 – шнек-дозатор; НД-1, НД-2 – насосы-дозаторы; Н-1 – насос

В периодическом способе в реактор R-1 из хранилища Е-3 закачивают готовый НСМ до уровня мешалки. Включают перемешивание и в реактор одновременно насосами-дозаторами НД-1 и НД-2 подают расчетные количества формалина и моноэтаноламина. Одновременно или после подачи формалина и моноэтаноламина в реактор вводят вручную расчетную навеску щелочного ка-

тализатора. Для его растворения смесь перемешивают в течение 10–15 минут. Затем содержимое реактора сливают (перекачивают) в хранилище Е-3, оставляя в R-1 жидкость на уровне мешалки. Затем начинают приготовление следующей порции НСМ. В этом варианте вместо НД-1 и НД-2 можно использовать один насос, формалин и моноэтаноламин подавать в R-1 по очереди, а расходы формалина и моноэтаноламина определять по изменению уровня жидкостей в Е-1 и Е-2.

Налажено производство опытных партий НСМ на базе «Нефтехимсервиса». Разрешается исправление состава НСМ путем закачки его в реактор R-1 и добавления недостающего компонента из емкости Е-1 или Е-2. Усреднение состава НСМ в емкости Е-3 производится путем циркуляции насосом Н-1.

Реагент НСМ, в отличие от формалина, не замерзает до $-25...-30^{\circ}\text{C}$ и является гораздо менее токсичным и летучим, чем формалин. НСМ хранят в хранилище Е-3 при температуре минус 25 плюс 30°C . Гарантийный срок хранения под атмосферой инертного газа 1 месяц. Разрешается хранить НСМ в зимнее время без применения инертного газа, если срок хранения на предприятии-изготовителе не превышает 7 суток, а температура 0°C . НСМ отправляют потребителю в автоцистернах из стали.

Разработаны ТУ 2456-057-00151638-2003 на опытные партии «Нейтрализатор сероводорода и меркаптанов».

4.3 Опытнo-промышленные испытания нейтрализатора НСМ

Опытнo-промышленные испытания процесса очистки нефти от сероводорода нейтрализатором НСМ проводили на УПВСН «Акташ» НГДУ «Заинск-нефть», на Сулеевской ТХУ и Дюсюмовской УПВСН НГДУ «Джалильнефть» и Кама-Исмагиловской УПВСН. При испытаниях использовали партии НСМ, приготовленные в «Нефтехимсервисе», соответствующие техническим условиям на продукт.

На рис. 8 представлена принципиальная технологическая схема процесса очистки нефти от сероводорода реагентом НСМ.

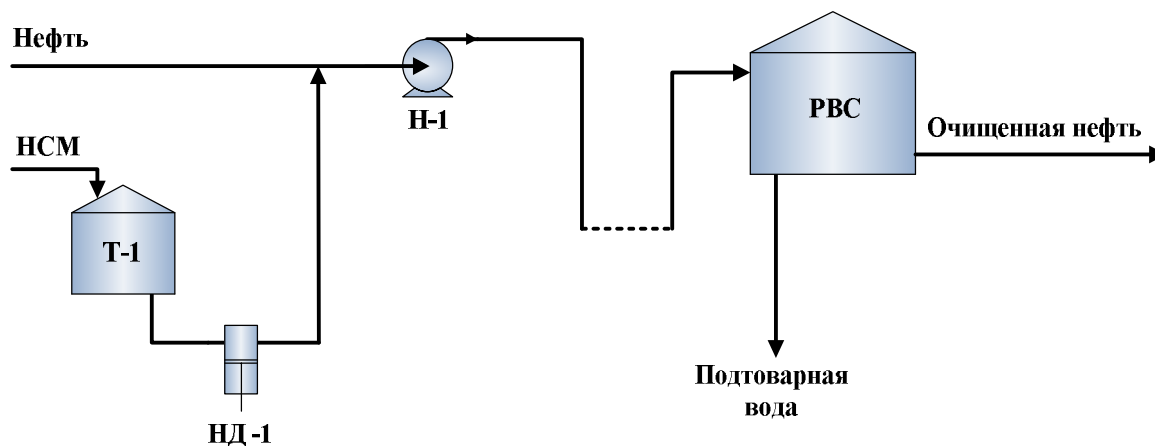


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема процесса очистки нефти от сероводорода реагентом НСМ:

Т-1 – хранилище НСМ; РВС – резервуар товарной нефти; Н-1 – центробежный насос;
НД-1 – насос-дозатор

Стабилизированная нефть с температурой 40–60°C сырьевым насосом Н-1 подается на узел очистки нефти. На всасывающую линию сырьевого насоса дозирующим насосом НД-1 подается реагент НСМ.

Расход реагента устанавливается в зависимости от содержания сероводорода в нефти. При прохождении нефти с реагентом НСМ через центробежный насос Н-1 происходит диспергация НСМ в нефти и начинается реакция нейтрализации сероводорода, которая продолжается в трубопроводе и товарных резервуарах (РВС). Продукты этой реакции растворимы в углеводородах и остаются в нефти. В РВС может отделяться подтоварная вода до 1 литра на тонну нефти.

Результаты испытаний нейтрализатора НСМ-5, проведенные ОАО «ВНИИУС» на промыслах Республики Татарстан (табл. 4), показали, что при достаточном расходе реагента НСМ-5 можно достичь требуемой нормы по содержанию сероводорода в нефти 20 ppmw.

**Результаты испытаний процесса очистки нефти ОАО «Татнефть»
реагентом НСМ-5**

| Место испытания | Исходная нефть, H_2S , ppmw | Расход реагента, кг/т | Режим работы | | Очищенная нефть, H_2S , ppmw |
|--------------------------|-------------------------------|-----------------------|--------------|----------|--------------------------------|
| | | | Т, °С | Время, ч | |
| Сулеево-Дюсюмово | 327 | 1,23 | 45 | 9 | 117–155 |
| | | 2,26 | 45 | 9 | 3–13 |
| Акташ | 240–280 | 2,7 | 50 | 6 | < 20 |
| Кама-Исмагиловская УПВСН | 315 | 1,7 | 40 | 20 | 70–140 |

Опытно-промышленные испытания позволили выявить недостатки НСМ:

- Высока токсичность нейтрализаторов из-за содержания в них формальдегида. Формальдегид в виде соединений с аминами не успевает на все 100 % прореагировать с сероводородом и попадает в подтоварную воду, образуя высокотоксичный отход. ПДК в воздухе рабочей зоны для формальдегида $0,5 \text{ мг/м}^3$, а для сероводорода 10 мг/м^3 [29], т.е. формальдегид в 20 раз токсичнее сероводорода.
- Скорость реакции amino-формальдегидных нейтрализаторов с сероводородом низкая. Для достижения нормированных показателей по сероводороду нейтрализацией требуется несколько часов, что предполагает наличие в технологической схеме громоздкого оборудования для обеспечения необходимого времени контакта.
- Продукты реакции нейтрализаторов с сероводородом влияют на такую характеристику нефти как солесодержание. Это вызывает необходимость дополнительной водной отмывки нефти для доведения ее качества до товарных норм.
- Низкая эффективность нейтрализаторов по отношению к меркаптанам.
- Одним из главных недостатков нейтрализаторов является их высокая стоимость. Удельный расход нейтрализатора составляет 2 литра на 1 тонну нефти с содержанием сероводорода 400–500 ppmw, что в денеж-

ном выражении составляет 90 рублей на 1 тонну нефти. Это в 25 раз выше затрат аммиачно-каталитического способа.

Следовательно, нейтрализаторы на основе формальдегида можно использовать только для очистки небольших объемов нефти с невысоким содержанием сероводорода или как временное решение до ввода в эксплуатацию установки очистки нефти ДМС-1МА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия.
2. Заявка 2002108488, МПКС 10G21/14. Способ очистки нефтей от сернистых соединений / *Р.С. Гусамов, Я.Д. Золотоносов, Г.Н. Марченко, С.Э. Межеричкий*; заявитель ООО «Партнер». № 2002108488/04; заявл. 02.04.2002; опубл. 10.11.2003.
3. Переработка нефти и нефтехимия за рубежом / М.: ЦНИИТЭнефтехим. 2003. № 11. С. 14–16.
4. *Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Сухов С.Н. и др.* Новый процесс очистки нефтей и газоконденсатов от низкомолекулярных меркаптанов // *Химия и технология топлив и масел*. 1996. № 6. С. 11–12.
5. *Mazgarov A.M.* A selective treatment of various oils and gas condensates to remove light mercaptans and hydrogen sulfide / *A.M. Mazgarov, A.F. Vildanov, S.F. Sciamanna* // *Proceedings of the 15th World Petroleum Congress*. Beijing, 1998. P. 877–881.
6. *Язев В.А.* Стратегия использования попутного нефтяного газа в Российской Федерации / В.А. Язев. М.: Кворум, 2008. 320 с.
7. *Копылов А.Ю.* Технологии подготовки и переработки сернистого углеводородного сырья на основе экстракционных процессов. Дисс. докт. техн. наук. Казань. 2010. 396 с.
8. Патент РФ № 2272065. Способ очистки тяжелой нефти от сероводорода.
9. Патент РФ № 2269566. Способ подготовки сероводородсодержащей нефти.
10. *Гарифуллин Р.Г., Мазгаров А.М., Хрущева И.К., Аюпова Н.Р., Аслямов И.Р., Вильданов А.Ф.* Очистка нефти от сероводорода в промышленных условиях // *Технологии нефти и газа*. 2007. № 1. С. 11–18.
11. *Аслямов И.Р., Копылов А.Ю., Аюпова Н.Р., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Хрущева И.К.* Новая технология промышленной очистки нефти от сероводорода // *Нефтяное хозяйство*. 2008. № 12. С. 93–95.
12. *Шаталов А. Н. и др.* Исследования по устранению влияния реагентов-нейтрализаторов сероводорода на качество подготавливаемой нефти // *Технологии нефти и газа*. 2010. № 4. С. 19–23.
13. *Сахабутдинов Р. З. и др.* Технологии очистки нефти от сероводорода // *Нефтяное хозяйство*. 2008. № 7. С. 82–85.
14. Патент РФ. № 2107086. Способ очистки нефти, газоконденсата и их фракций от сероводорода / *Фахриев А.М., Фахриев Р.А., Белкина М.М.* // Заявл. 24.04.1996. Опубл. 1998. БИ. № 8. С. 402.
15. Патент РФ. № 2118649. Способ очистки нефти и газоконденсата от сероводорода / *Фахриев А.М., Фахриев Р.А.* // Заявл. 20.03.1997. Опубл. 1998. БИ. № 25. С. 272.
16. Патент РФ. № 2160761 Способ дезодорирующей очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и меркаптанов / *Шакиров Ф.Г., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф.* // Заявл. 24.11.1999. Опубл. 2000. БИ. № 35.

17. Саппаева А.М. Жидкофазная демеркаптанизация нефти и нефтепродуктов. Дисс. канд. техн. наук. М. 1999. 136 с.
18. Патент РФ. № 2177494 Способ очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и меркаптанов / Шакиров Ф.Г., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. // Заявл. 19.09.2000. Опубл. 2001. БИ. № 36.
19. Фахриев Р.А. Промысловая очистка углеводородного сырья (нефтей и газоконденсатов) от низкомолекулярных меркаптанов и сероводорода / Дисс. канд. техн. наук. Казань. 1999. 141 с.
20. Шипилов Д.Д. Совершенствование технологий очистки нефти от сероводорода на промышленных объектах. Дисс. канд. техн. наук. Бугульма 2011. 160 с.
21. Гиренко Е.Е., Сасина Т.И., Джумакаев К.Х. Сероочистка стабильного конденсата Астраханского ГПЗ от сероводорода и меркаптанов / Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии: Материалы научно-практической конференции, Уфа, 2003 и Доклады отраслевого совещания по экологии, Москва, 2003 // Изд-во ИНХП, 2003. С. 92–93. РЖХимия. 2004. 13П197.
22. Караулова Е.Н. Химия сульфидов нефти. М.: Наука, 1970. 202 с.
23. Патент РФ. № 2087520. Способ очистки нефти, нефтепродуктов и газоконденсата от меркаптанов / Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Шакиров А.Ф. и др.; Опубл. 20.08.1997. БИ. № 23.
24. Патент РФ. № 2134285. Способ очистки нефти, нефтепродуктов и газоконденсата от сернистых соединений [Текст] / Шакиров Ф.Г., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. и др. Опубл. 10.08.1999., БИ. № 22.
25. Рахматуллина Г., Володина Е., Мясоедова Н. Новые нейтрализаторы сероводорода и легких меркаптанов марки СНПХ / Технол. ТЭК, 2005. № 1. С. 101–103 // РЖХимия, 2005. 20П155.
26. Патент 5354453 (США). Удаление сероводорода из углеводородных жидкостей / Exxon Chemical Patents Inc. // РЖХимия, 1996. 6П145П
27. Огарков Э.И., Андресон Б.А., Умутбаев В.Н. Исследование сероводороднейтрализующих свойств реагентов органической природы / Сб. науч. тр. Башнипинефть, 2002. № 109. С. 131–134 // РЖХимия, 2006. 06.17-19П148
28. Рахматуллина Г.М. Опыт применения нейтрализаторов сероводорода и меркаптанов Десульфон-СНПХ-1200. Нефтяное хозяйство. 2010. № 12. С.120–123.
29. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

Учебное издание

Мазгаров Ахмет Мазгарович
Набиев Айрат Ильясович

**ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СЫРОЙ
НЕФТИ И ГАЗОКОНДЕНСАТОВ
ОТ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ**

Дизайн обложки

Подписано в печать _____

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. .

Тираж экз. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28